

## PATENT ABSTRACT

- (11) Examined Publication Number: S49-30702
- (44) Date of Examined Publication: August 15, 1974
- (21) Application Number: S45-117282
- (22) Date of Filing: December 24, 1970
- (71) Applicant: MITSUBISHI RAYON CO., LTD.
- (72) Inventor: Hiroshi SATO et al.

(54) RESIN COMPOUND CONTAINING MINERAL PARTICLES

(57) ABSTRACT

A method for manufacturing a resin compound containing fine particles of silica or alumina, which are evenly and highly dispersed, the fine particles being obtained by adding a silane-based binder into a colloid sol whose medium is an aqueous solvent or a mixture solvent of water and a polar solvent, made of silica or alumina having a particle size of 1 to 1000 millimicrons, further adding to the resultant product one or more types of polymerizing vinyl compounds and then performing suspending or emulsion polymerization by a radical polymerization initiator.

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑨ 日本国特許庁

⑩ 特許出願公告

C 08 f 1/84  
C 08 f 1/11  
C 08 f 1/13  
C 08 f 15/36  
C 08 f 15/18  
C 08 f 19/18  
C 08 f 7/04  
C 08 f 45/04

26(3) B 0  
26(3) A 103  
26(3) A 14  
26(3) A 15  
26(3) C 151  
26(3) C 171  
26(3) C 162  
26(3) C 311

26(3) B 311  
25(1) A 211.2

## 特 許 公 報

④ 公告 昭和 49 年(1974) 8 月 15 日

昭49-30702

発明の数 1

(全 6 頁)

1

⑤ 無機質粒子を含有する樹脂組成物

② 特 願 昭 45-117282

② 出 願 昭 45(1970)12月24日

⑦ 発 明 者 佐藤 宏

大竹市黒川3の2の2

同 高橋 宏治

大竹市黒川3の2の5

同 重田 定明

大竹市立戸3の6の20

同 阿部 義孝

大竹市元町2の6の9

⑧ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2の8

④ 代 理 人 弁理士 田村武敏 外1名

### 発明の詳細な説明

本発明は分散性、接着性が良好で粒子径が1～1000ミリミクロンの範囲にある無機質粒子を  
含んだ樹脂組成物の製造法に関するものである。

熱可塑性ポリマー、熱硬化性ポリマーに無機系  
あるいは有機系の補強材料を混合分散、並びに積  
層成形、フィラメントワインディング等の諸法によ  
り複合形成した複合材料は、その機械的強度剛性  
の増加、熱的寸法安定性、耐衝撃性の向上等によ  
り極めて広範囲な適用分野を有している。しかし  
ながらなおいろいろの未解決の問題を含んでいる。  
その一つには樹脂マトリックスと補強材料との接  
着性の問題と補強材料の均一分散の問題、その二  
としては複合材料の非破壊試験法と強度等の性能  
との信頼性に乏しい事その三として大型成形や成  
型加工法等の問題に大別出来る。しかし、これら  
二、三の問題の根源は補強材料とマトリックス樹  
脂との接着力と補強材料の樹脂内に於ける分散、  
分布状態とその配向状態の均一性のいかによつ

ている。  
一方ガラス繊維、ガラス球、ガラス中空粒子、

炭素繊維、カーボンブラック、白艶華、炭酸カル  
シウム、石綿、アスベスト布等やウイスキーセラ  
ミック、ボロン繊維等の特殊材料についてもなお  
多くの改良の余地が残されている。

5 このような補強材料に対する接着性の賦与とし  
てシランカップリング剤ボラン系前処理剤、表面  
の酸化処理、ラジカル発生処理剤とビニル化合物  
によるグラフト処理等がある。これ等は各々優れ  
た処理効果を発現するものであり、ガラス長繊維、  
10 ガラス短繊維、ガラス球、ガラス中空球、酸化アル  
ミニウムの粒子等の補強材に効果的に使われる。  
しかし補強材の均一分散や均一性の高い樹脂マト  
リックスとの混合は現実にはなかなか困難であつ  
て補強効果もここで大巾に減少することがわかつ  
15 ている。成形用の強度斑も殆んどこの問題である。  
ガラスの長繊維、短繊維や、ガラス球、中空球等  
の補強材は数ミクロンから数十ミクロンに渡るも  
のまで種々あるが、ガラス繊維等ではある程度長  
い必要があるものもある。粒子補強の場合では、  
粒子径が小さい程均一分散が行えて補強効果が期  
待出来るにも拘らず粒子の質量に比し、表面の自  
由エネルギーが増加するため粒子-樹脂マトリッ  
クス間の濡れ特性の低下を粒子の凝集増大となつ  
て現実に於ける工業化は困難である場合が多かつ  
た。

本発明者らはこのような問題を解決すべく樹脂  
マトリックス中に於ける無機系粒子の接着と分散  
性を種々検討し、本発明に到達したものである。

すなわち1～1000ミクロンの微粒子、とく  
に好ましくは10～200ミリミクロンまでのシリ  
カまたはアルミナの水溶性または水とメタノール、  
エタノール等の極性溶媒との混合溶剤を媒体とす  
る膠質ゾル中にシラン系結合剤を添加し、これに  
重合性ビニル化合物の一種または二種以上を加え  
て、機械的に分散させるか、あるいは乳化剤を用  
いて分散させ、該分散系にラジカル発生重合開始  
剤を用いて懸濁重合または乳化重合せしめること

3

によつて、上記シリカまたはアルミナの微細な粒子と脂肪がシラン系結合剤で結合され、しかもシリカまたはアルミナの微細粒子が樹脂中に互に接着することなく均一に分布したシリカまたはアルミナ微粒子を含有する樹脂組成物が得られることを見出した。

シリカ、アルミナ、ガラス等と樹脂間の接着性を増大させるために、これら無機補強材の表面にシラン系結合剤を結合させることは公知である。従来のシラン処理では無機補強材の表面にシラン系結合剤を付着させた後無機補強材とシラン系結合剤の脱水縮合反応を行なわせるためにキュアリングを行なつていた。(永井彰一郎他編「新しい工業材料の科学、複合材料Ⅰ」、金原出版昭和45年8月30日発行33頁、添付資料1)

しかるに近年補強材表面とシラン系結合剤との結合は水を介した水素結合によるという説が発表された。(E. P. Plueddemann 著 Modern Plastic 誌1970年4月号96頁)本発明者等は無機補強剤とシラン結合剤との結合が水を介して成り立っているならば、水性の懸濁重合系もしくは乳化重合系にシリカ又はアルミナのコロイダルゾルとシラン系結合剤とか共存するならば、シリカ又はアルミナ粒子とシラン系結合剤がシリカ又はアルミナとキュアリング等の操作を必要とせず結合し、さらにシラン系結合剤が結合したシリカ又はアルミナの表面にビニル重合性化合物が結合した状態で重合が進行し、シリカはアルミナ粒子が二次凝集を起すことなく重合体内部に分散し、しかも樹脂とシリカ又はアルミナ粒子がシラン系結合剤を介して強固に結合した組成物が得られるのではないかと推定される。

一般に、200ミリミクロン以下のシリカ又はアルミナの微細粒子にシラン系結合剤を付着させた後キュアリング等の操作を行うと操作の煩雑さはもとより粒子の二次凝集が起りやすく微細粒子を用いる効果が著るしく損なわれる。

本発明の製造法に於ては原理的にゾル中に存在するシリカ又はアルミナ微粒子が一次粒子の形で樹脂中に分散するため微細粒子の補強効果が最大限に発揮される。

本発明に用いるシラン系結合剤とは、ビニル系シラン結合剤、エポキシ系シラン結合剤、過酸化

4

本発明によれば従来の懸濁重合系並びに乳化重合系によつて得られる全てのビニル重合体に適応可能であり、その適応範囲は極めて広い。ビニル重合可能な化合物としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、アクリル酸とそのエステル誘導体(例えばメタクリル酸メチル、アクリル酸エチルアクリル酸ブチル等)メタアクリル酸とそのエステル誘導体(例えばメタクリル酸メチル等)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、スチレンとそのアルキルあるいはハロゲン化物(例えば $\alpha$ -メチルスチレンオルソ、メタパラクロルスチレン等)ジエン系モノマー(例えばブタジエン、イソブレン等)不飽和アルデヒド(例えばアクロレイン、メタクロレン等イタコン酸、無水マレイン酸、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、グリシジルメタクリレート、ジビニルベンゼン等のビニル重合性化合物が適応出来る。これ等重合体は一種のみならず二種以上の共重合物、グラフト重合物についても適応が可能である。

ラジカル重合開始剤としては過酸化物、とそのジアゾ化合物、レドックス系触媒等が使用出来場合によつては光増感剤による光重合をも用いることが可能である。

かかる方法によつて調整されたビニル重合体組成物は構造が極めて緻密で均一分散しており成形性が優秀である。更に均一性の高い分散と緻密な接着の為に機械的性質特に引張り強度、弾性率の増加が著しく、複合材料として広範な適用が可能である。又シリカゾルを重量当り40%以上を含むビニル重合を他の無機系粒子の分散媒質として使用し、ガラス繊維、ガラス球、ガラス微細塊、ガラス中空球、アルミナウイカー等の分散の為に前処理又は同時に使用する分散助剤としても有効である。

ゾル粒子が極めて小さくしかも粒子マトリックス樹脂間の接着が秀れているため、現在工業的に行なわれている通常の紡糸方法により容易に細い繊度の繊維に紡糸延伸が可能である。

従つてかかる重合体組成物から、難燃性繊維、特電性繊維と易染性繊維等の製造が可能であるばかりか、かくして得られた繊維を適当な酸化温度で焼成又は熱処理することによつて無機粒子を焼結せしめ、充分な繊度の無機繊維の製造が可能

5

である。通常の焼結物は極めて多孔性であり吸着剤、フィルター、フィルターバックの布として織布、編地にすることも出来る。またかかる重合体組成物から、高強力を有する薄膜の製造が可能であり、各種包装材として用いることが出来る。

本発明の微細な無機質粒子を含有した樹脂組成物はある種の応用に関してはさらに繊維状は粒子状の充填物を含むことが望ましい。上記目的に使用される充填物として、繊維状のものでは炭素繊維、ガラス繊維、硬繊維ステンレススチール繊維、10 タングステン繊維、銅繊維、硼素繊維、石棉繊維、岩綿繊維、炭化珪素ホイスカー、酸化アルミニウムホイスカー、粒子状のものとしては、酸化アルミニウム、カーボンブラック、炭酸カルシウム、ガラス小球、二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化鉛、15 窒化硼素、炭酸カルシウム、二硫化モリブデン、銅粉末、鉄粉末、アルミニウム粉末および亜鉛粉末等である。

上記充填材料は充分に混合して使用する必要がある。

本発明の樹脂組成物の製造に使用されるゾルは20 粒径が1ミリミクロンから1000ミリミクロン(すなわち1ミクロン)までのものが使用出来るがゾルの分散性、ゾル相の安定性から好ましくは10ミリミクロンから200ミリミクロンの範囲にある無機粒子が均一に分散した懸濁液である。25 分散媒は水又は有極性有機溶媒が良い。例えば水、シリカゾル、メチルアルコール-シリカゾル、水-アルミナゾル、各種金属微粒子、金属酸化物やセラミックス、礦物等の微細粒子からなるゾルを含むが単一ゾルばかりでなく二種以上の複合分散30 ゾルも有効である。以下の如く発明の詳細を実施例及び比較例によつて説明する。

#### 実施例 1

攪拌器、冷却器、温度計及び窒素取入れ口を取りつけたセパラブルフラスコに、シランカップリ35 ング剤(信越化学製KBM503)3.3gを溶解したメタノールシリカゾル(日産化学製)33.4g(シリカ含有量100g)アクリロニトリル8.5gとアクリル酸1.5gの混合溶液、pHを3.01に調節した硫酸酸性水溶液400gとを仕40 込み、攪拌しながら3.0℃に保つ。ついで開始剤として過硫酸カリウム0.5gと亜硫酸水素ナトリウム0.5gを溶解した硫酸酸性水溶液(pH=3.0)100gを加えると約10分程で白色の生

6

成物が沈殿し始め、重合は3時間で完結する。この白色生成物を分別、洗浄後65°~70℃の熱風乾燥機中で24時間乾燥すると白色のシリカを含んだ樹脂組成物が得られる。得られた組成物の5 収量は197gであつた。灰分測定から計算したシリカの含有量は98.7g母液中のシリカ含有量は1.2gであつた。これを粉碎後成形温度190℃、成形圧力200kg/cm<sup>2</sup>で圧縮成形した。この成形物よりダンベル形試験片を作製しテンシロン(東洋測器)を用いて引張り試験を行なつた結果引張強度816kg/cm<sup>2</sup>、弾性率8.2×10<sup>4</sup>kg/cm<sup>2</sup>であつた。

#### 比較例 1

実施例1に述べたと同様の反応装置を用い、アクリロニトリルとアクリル酸の共重合を下記の要領で行つた。

1ℓのセパラブルフラスコに硫酸酸性水溶液400g(PH=3.0)アクリロニトリル85gとアクリル酸15gの混合液を仕込み、攪拌しながら温度を30℃に保つ、ついで過硫酸カリウム1.0gと亜硫酸水素ナトリウム1.0gを溶解したpHが3.0の硫酸酸性溶液100gを加え、ついで硫酸第一鉄0.01gをメスフラスコに溶解して100ccとした溶液の中から1ccを系中に加えた。約10分程で白色の生成物が沈殿し始め、3時間で重合は完結した。この生成物を実施例1に述べたと同様の方法で処理、乾燥した。乾燥した生成物の収量は98.0gであつた。これをボールミルにて24時間粉碎した粉末を実施例1と同様の方法で圧縮成形及び成形物の引張り試験を行なつたところ、引張強度495kg/cm<sup>2</sup>、弾性率3.1×10<sup>4</sup>kg/cm<sup>2</sup>であつた。

#### 比較例 2

比較例1で得られたアクリロニトリルとアクリル酸の共重合物の粉末とシリカ粉末(走査型電子顕微鏡による粒径測定結果1ミクロン~10ミクロン)をV型ブレンダーで混合して実施例1と同一の条件で圧縮成形し、試験片を作製し引張り試験を行なつた結果、引張強度326kg/cm<sup>2</sup>弾性率3.4×10<sup>4</sup>kg/cm<sup>2</sup>であつた。

比較例1及び比較例2から明らかなように、単純な粉末混合を行つた系では、引張強度の低下が著しい。これに対して実施例1に示すようにシリカゾル中で重合した組成物では、シリカ含有量

7

が50%と多いにもかかわらず引張り強度、弾性率とも、シリカ無充填のものに比較して大巾に増加している。これはシリカ粒子の分散性接着性が良好であることを示している。

#### 実施例 2

実施例1に於いて述べたと同様の懸濁重合反応系を用い、水-シリカゾル(日産化学製スノーテックス0)625g(シリカ含有量100g)中にシランカップリング剤(KBM503)を3.3g溶解して、フラスコ中に仕込み、ついで過硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウムを各々1.0g溶解したpHが3.0の硫酸性水溶液2.00gとアクリロニトリル85gとアクリル酸15gの混合液を仕込み実施例1と同様の方法で重合を行なった。乾燥して得られた生成物の収量は18.9g、 $\gamma$ 液、洗浄液中のシリカ含有量は1g以下であつた。比較例1と同様の方法で圧縮成形し、引張り試験を行なった結果、引張り強度は803kg/cm<sup>2</sup>、弾性率は $7.9 \times 10^4$  kg/cm<sup>2</sup>であつた。

#### 実施例 3

モノマーとしてアクリロニトリル70g、メチルアクリレート30gを用い、他の条件は実施例1の方法で重合反応を行なった。乾燥して得られた生成物の収量は19.2g、 $\gamma$ 液、洗浄液中のシリカ含有量は1g以下であつた。得られた樹脂組成物をボールミルで24時間粉碎し、190℃、15.0kg/cm<sup>2</sup>の圧力で20分間圧縮成形して、実施例1に述べたと同様の方法で引張り試験を行なった。その結果引張り強度は760kg/cm<sup>2</sup>、弾性率は $5.8 \times 10^4$  kg/cm<sup>2</sup>であつた。

#### 実施例 4

水500gとシランカップリング剤(KBM503)0.4gを溶解したアルミナゾル(日産化学製)350g(アルミナ含有量4.2g)中で、実施例1で述べたと同様の懸濁重合系を用いて、アクリロニトリル85gとアクリル酸15gの共重合を行なった。3時間の重合で、白色のゲル状生成物が得られた。これを $\gamma$ 過、洗浄し、乾燥して得られた生成物の収量は13.2g、 $\gamma$ 液中のアルミナの含有量は6.1gであつた。得られたポリマーを比較例1に述べたと同様の方法で粉碎、成形し、引張り試験を行なった。その結果引張り強度は625kg/cm<sup>2</sup>、弾性率は $5.9 \times 10^4$  kg/cm<sup>2</sup>であつた。

8

あつた。

#### 実施例 5

実施例1に述べたと同様の重合反応装置に、シランカップリング剤(KBM503)3.3gを溶解した水-シリカゾル(スノーテックス0)624g(シリカ含有量100g)とアクリロニトリル30gとスチレン70gの混合溶液と、ベレックスOTP(花王石けん製)2.0g、トードデシルメルカプタン0.3gを溶解した水100gを仕込み、充分攪拌しながら60℃に保つ、ついで過硫酸カリウム0.5g、亜硫酸水素ナトリウム0.5gを溶解した水50gを注入した。充分攪拌しながら7時間で反応を停止し、生成したラテックスを2.0gの塩化アルミニウムを溶解した60℃の温水2.4ℓに攪拌しながら滴下した。沈澱を $\gamma$ 別、洗浄し乾燥した。乾燥した生成物の収量は18.9g、 $\gamma$ 液洗浄液中のシリカ含有量は2.8gであつた。得られた生成物をボールミルで粉碎し、200℃、200kg/cm<sup>2</sup>で圧縮成形して比較例120で述べたと同様の方法で引張り試験を行なった。その結果、引張り強度は1020kg/cm<sup>2</sup>、弾性率は $8.6 \times 10^4$  kg/cm<sup>2</sup>であつた。

#### 実施例 6

実施例5と同様の乳化重合系を用い、シリカゾル中で、メチルメタクリレート90gとメチルアクリレート10gの共重合を行なった。実施例5と同様の後処理法を用いて得られた乾燥生成物の収量は19.2g、 $\gamma$ 液中のシリカ含有量は1.2gであつた。これをボールミルにて24時間粉碎し、30粉末を190℃、150kg/cm<sup>2</sup>で圧縮成形した。比較例1で述べたと同様の方法で引張り試験をした結果、引張り強度は870kg/cm<sup>2</sup>、弾性率は $7.5 \times 10^4$  kg/cm<sup>2</sup>であつた。

#### 実施例 7

実施例5と同様の乳化重合系を用いて、スチレンをシリカゾル中で重合を行なった。得られた乾燥生成物をボールミルで24時間粉碎し、市販のポリスチレン(八幡化学製G-10)の粉末とV型ブレンダーにて混合し、220℃、200kg/cm<sup>2</sup>で圧縮成形して、比較例1に述べたと同様の方法で引張り試験を行なった結果を表1に示した。

表

1

シリカ含有量 (%)	0	10	20	30	40	50
引張強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	483	506	525	580	642	721
弾性率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	$2.8 \times 10^4$	$3.1 \times 10^4$	$3.8 \times 10^4$	$4.5 \times 10^4$	$5.6 \times 10^4$	$6.9 \times 10^4$

## 比較例 3

シリカ粉末(粒径1~10ミクロン)100重量部をメタノール20重量部に3.3重量部のシランカップリング剤(KBM503)を溶解したものに2時間浸漬しメタノールを蒸発後更に70℃※

10※で24時間キュアリングしたものと市販のポリスチレン(G-10)粉末をV型ブレンダーを用いて混合し、実施例7と同様の条件で圧縮成形、引張り試験を行なった。結果を表2に示した。

表

2

シリカ含有量 (%)	0	10	20	30	40	50
引張強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	483	515	537	557	541	490
弾性率 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	$2.8 \times 10^4$	$3.1 \times 10^4$	$3.4 \times 10^4$	$4.2 \times 10^4$	$4.8 \times 10^4$	$4.7 \times 10^4$

## 比較例 4

3ツロ セパラブルフラスコにメタノールシリカゾル334g、アクリロニトリル85gとアクリル酸15gの混合溶液及びPHを3に調節した硫酸酸性水溶液400gを仕込み、攪拌しながら30℃に保つ。ついで開始剤として過硫酸カリウム0.5gと亜硫酸水素ナトリウム0.5gを溶解した硫酸酸性水溶液(PH=3.0)100gを加え、3時間重合を行つた。

白色生成物を濾別し洗浄後乾燥すると0.08gのシリカを含有した樹脂組成物82.7gを得た。

実施例1と比較して比較例4の如く重合系にシラン系結合剤を添加しない場合はシリカの大部分は樹脂と結合しないので、シラン系結合剤の添加効果は顕著である。

## 実施例 8

実施例1と同様の方法で得た30重量%の二酸化珪素を含有するアクリロニトリルとアクリル酸(15重量%)の共重合体60重量部とアルミニウム粉末40重量部とをボールミルで16時間混

25 合後190℃で30分間150 $\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で圧縮成形を行なった。

この結果アルミニウム様光沢の平滑な表面を有する板状成形物を得た。得られた板状成形物の引張強度は910 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、弾性率は10.9 $\times 10^4$ 30  $\text{kg}/\text{cm}^2$ であつた。

## 実施例 9

5.1重量部のシランカップリング剤(KBM503)を500重量部のメタノールに溶解し、これにガラス繊維(直径9 $\mu$ 、平均長0.5mm)100重量部を浸漬し、メタノールを蒸発させた後80℃で24時間乾燥させた。

上記シランカップリング剤処理したガラス繊維と、実施例1と同様の方法で得た40重量%の二酸化珪素を含有するアクリロニトリルとアクリル酸(15重量%)の共重合体300重量部をボールミルで24時間混合した。得られた混合物を190℃で30分間、150 $\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で圧縮成形を行なった。

得られた板状成形物の引張強度は810 $\text{kg}/\text{cm}^2$

11

弾性率は  $1.3.0 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$  であつた。

㊦特許請求の範囲

1 粒径が1~1000ミリミクロンのシリカ又はアルミナからなる水性又は水と極性溶媒との混合溶剤を媒体とする膠質ゾル中にシラン系結合剤を添加し、これに重合性ビニル化合物の一種又は二種以上を加えてラジカル重合開始剤により懸濁または乳化重合して得られるシリカまたはアルミナの微細粒子を均一且つ高い分散性で含有する樹脂組成物の製造方法。

10

12

㊦引用文献

特	公	昭29-1298
特	公	昭34-10492
特	公	昭37-3134
5 特	公	昭45-11707
特	公	昭47-11661
特	公	昭47-11662